

시료의 채취 및 보존 방법
(Collection and Preservation of Samples)

2024

1.0 개요

1.1 목적

시료 채취는 수질을 정확히 대표하고 실험실에 도착할 때까지 조성의 변화가 일어나지 않도록 하여야 한다. 일반적으로 시료 채취와 보존은 법적인 요구 사항이므로 규정에 따라 실시한다.

1.2 적용범위

본 방법은 지표수, 하·폐수 등의 시료채취 및 보존에 적용한다.

2.0 시료 채취 방법

2.1 배출허용기준 적합여부 판정을 위한 시료채취

배출허용기준 적합여부 판정을 위하여 채취하는 시료는 시료의 성상, 유량, 유속 등의 시간에 따른 변화를 고려하여 현장 물의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 하며, 복수채취를 원칙으로 한다. 단, 신속한 대응이 필요한 경우 등 복수채취가 불합리한 경우에는 예외로 할 수 있다.

2.1.1 복수시료채취방법 등

2.1.1.1 수동으로 시료를 채취할 경우에는 30분 이상 간격으로 2회 이상 채취하고 동일한 양을 혼합하여 단일 시료 (composite sample)로 한다. 단, 부득이한 사유로 6시간 이상 간격으로 채취한 시료는 각각 측정분석한 후 산술평균하여 측정분석값을 산출한다(2개 이상의 시료를 각각 측정분석한 후 산술평균한 결과 배출허용기준을 초과한 경우의 위반일 적용은 최초 배출허용기준이 초과된 시료의 채취일을 기준으로 한다).

2.1.1.2 자동시료채취기로 시료를 채취할 경우에는 6시간 이내에 30분 이상 간격으로 2회 이상 채취하고 동일한 양을 혼합하여 단일 시료 (composite sample)로 한다.

2.1.1.3 수소이온농도 (pH), 수온 등 현장에서 즉시 측정하여야 하는 항목인 경우에는 30분 이상 간격으로 2회 이상 측정한 후 산술평균하여 측정값을 산출한다 (단, pH의 경우 2회 이상 측정한 값을 pH 7을 기준으로 산과 알칼리로 구분하여 평균값을 산정하고 산정한 평균값 중 배출허용기준을 많이 초과한 평균값을 측정분석값으로 함).

2.1.1.4 시안 (CN), 노말핵산추출물질, 대장균군 등 시료채취기구 등에 의하여 시료의 성분이 유실 또는 변질 등의 우려가 있는 경우에는 30분 이상 간격으로 2개 이상의 시료를 채취하여 각각 분석한 후 산술평균하여 분석값을 산출한다. 단, 복수시료채취 과정에서 시료성분의 유실 또는 변질 등의 우려가 없는 경우에는 2.1.1.1의 방법으로 할 수 있다.

2.1.2 복수시료채취방법 적용을 제외할 수 있는 경우

2.1.2.1 환경오염사고 또는 취약시간대(일요일, 공휴일 및 평일 18:00 ~ 09:00 등)의 환경오염감시 등 신속한 대응이 필요한 경우 제외할 수 있다.

2.1.2.2 물환경보전법 제38조 제1항의 규정에 의한 비정상적인 행위를 할 경우 제외할 수 있다.

2.1.2.3 사업장 내에서 발생하는 폐수를 회분식 (batch식) 등 간헐적으로 처리하여 방류하는 경우 제외할 수 있다.

2.1.2.4 기타 부득이 복수시료채취 방법으로 시료를 채취할 수 없을 경우 제외할

수 있다.

2.2 하천수 등 수질조사를 위한 시료채취

시료는 시료의 성상, 유량, 유속 등의 시간에 따른 변화(폐수의 경우 조업상황 등)를 고려하여 대상 시료의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 하며, 수질 또는 유량의 변화가 심하다고 판단될 때에는 오염상태를 잘 알 수 있도록 시료의 채취 횟수를 늘려야 하며, 이때에는 채취시의 유량에 비례하여 시료를 서로 섞은 다음 단일시료로 한다.

2.3 지하수 수질조사를 위한 시료채취

지하수 침전물로부터 오염을 피하기 위하여 보존 전에 현장에서 여과($0.45\ \mu\text{m}$) 하는 것을 권장한다. 단, 기타 휘발성유기화합물과 민감한 무기화합물질을 함유한 시료는 그대로 보관한다.

3.0 시료채취시 유의사항

3.1 시료는 목적시료의 성질을 대표할 수 있는 위치에서 시료채취용기 또는 채수기를 사용하여 채취하여야 한다.

3.2 시료 채취 용기는 깨끗이 세척된 용기 또는 멸균된 용기를 사용하며, 시료를 채울 때에는 어떠한 경우에도 시료의 교란이 일어나서는 안 되며 가능한 한 공기와 접촉하는 시간을 짧게 하여 채취한다.

3.3 시료채취량은 시험항목 및 시험횟수에 따라 차이가 있으나 보통 3 L ~ 5 L 정도이어야 한다. 다만, 시료를 가능한 한 빨리 시험할 수 없어 보존하여야 할 경우 또는 시험항목에 따라 각각 다른 채취용기를 사용하여야 할 경우에는 시료채취량을 적절히 증감할 수 있다.

3.4 시료채취시에 시료채취시간, 보존제 사용여부, 매질 등 분석결과에 영향을 미칠 수 있는 사항을 기재하여 분석자가 참고할 수 있도록 한다.

3.5 용존가스, 환원성 물질, 휘발성유기화합물, 냄새, 유류 및 수소이온 등을 측정하기 위한 시료를 채취할 때에는 운반 중 공기와의 접촉이 없도록 시료 용기에 가득 채운 후 빠르게 뚜껑을 닫는다.

[주 1] 휘발성유기화합물 분석용 시료를 채취할 때에는 뚜껑의 격막을 만지지 않도록 주의하여야 한다.

[주 2] 병을 뒤집어 공기방울이 확인되면 다시 채취해야 한다.

3.6 현장에서 용존산소 측정이 어려운 경우에는 시료를 가득 채운 300 mL BOD병에 황산망간 용액 1 mL와 알칼리성 요오드화포타슘-아자이드화소듐 용액 1 mL를 넣고 기포가 남지 않게 조심하여 마개를 닫고 수회 병을 회전하고 암소에 보관하여 8시간 이내 측정한다.

3.7 유류 또는 부유물질 등이 함유된 시료는 시료의 균일성이 유지될 수 있도록 채취해야 하며, 침전물 등이 부상하여 혼입되어서는 안 된다.

3.8 지하수 시료는 취수정 내에 고여 있는 물과 원래 지하수의 성상이 달라질 수 있으므로 고여 있는 물을 충분히 퍼낸 다음 새로 나온 물을 채취한다. 이 경우 퍼내는 양은 고여 있는 물의 4배 ~ 5배 정도이나 pH 및 전기전도도를 연속적으로 측정하여 이 값이 평형을 이룰 때까지로 한다.

3.9 지하수 시료채취 시 심부층의 경우 저속양수펌프 등을 이용하여 반드시 저속시료채취하여 시료 교란을 최소화하여야 하며, 천부층의 경우 저속양수펌프 또는 정량이송펌프 등을 사용한다.

3.10 냄새 측정을 위한 시료채취 시 유리기구류는 사용 직전에 새로 세척하여 사용한다. 먼저 냄새 없는 세제로 닦은 후 정제수로 닦아 사용하고, 고무 또는 플라스틱 재질의 마개는 사용하지 않는다.

3.11 총유기탄소를 측정하기 위한 시료 채취 시 시료병은 가능한 외부의 오염이 없어야 하며, 이를 확인하기 위해 바탕시료를 시험해 본다. 시료병은 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)으로 처리된 고무마개를 사용하며, 암소에서 보관하며 깨끗하지 않은 시료병은 사용하기 전에는 산세척하고, 알루미늄

포일로 포장하여 400 °C 회화로에서 1시간 이상 구워 냉각한 것을 사용한다.

3.12 퍼클로레이트를 측정하기 위한 시료채취 시 시료 용기를 질산 및 정제수로 씻은 후 사용하며, 시료채취 시 시료병의 2/3를 채운다.

3.13 저농도 수은(0.0002 mg/L 이하) 시료를 채취하기 위한 시료 용기는 채취 전에 미리 다음과 같이 준비한다. 우선 염산용액(4 M)이나 진한질산을 채워 내산성플라스틱 덮개를 이용하여 오목한 부분이 밑에 오도록 덮고 가열판을 이용하여 48시간 동안 65 °C ~ 75 °C가 되도록 후드에서 실시한다. 실온으로 식힌 후 정제수로 3회 이상 행구고, 염산용액(1 %) 세정수로 다시 채운다. 마개를 막고 60 °C ~ 70 °C 에서 하루 이상 내부식성에 강한 깨끗한 오븐에 보관한다. 실온으로 다시 식힌 후 정제수로 3회 이상 행구고, 염산용액(0.4 %)로 채워서 클린벤치 (clean bench)에 넣고 용기 외벽을 완전히 건조시킨다. 건조된 용기를 밀봉하여 폴리에틸렌 (PE, polyethylene) 지퍼백으로 이중 포장하고 사용 시까지 플라스틱이나 목재상자에 넣어 보관한다.

3.14 다이에틸헥실프탈레이트를 측정하기 위한 시료채취 시 스테인레스강이나 유리 재질의 시료채취기를 사용한다. 플라스틱 시료채취기나 튜브 사용을 피하고 불가피한 경우 시료 채취량의 5배 이상을 흘려보낸 다음 채취하며, 갈색 유리병에 시료를 공간이 없도록 채우고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개 (또는 알루미늄 포일)나 유리마개로 밀봉한다. 시료병을 미리 시료로 행구지 않는다.

3.15 1,4-다이옥산, 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모폼을 측정하기 위한 시료용기는 갈색유리병을 사용하고, 사용 전 미리 질산 및 정제수로 씻은 다음, 아세톤으로 세정한 후 120 °C에서 2시간 정도 가열한 후 방랭하여 준비한다. 시료에 산을 가하였을 때에 거품이 생기면 그 시료는 버리고 산을 가하지 않은 시료를 채취한다.

3.16 과불화화합물을 측정하기 위한 시료 용기는 폴리프로필렌 (PP, polypropylene) 용기를 사용하고, 사용 전에 메탄올 또는 아세톤으로 세정하고, HPLC급 정제수로 행구어 자연 건조하여 준비한다.

3.17 미생물 시료는 멸균된 용기를 이용하여 무균적으로 채취하여야 하며, 시료채

취직전에 일회용 장갑을 착용하고 물속에서 채수병의 뚜껑을 여는 등 신체접촉에 의한 오염이 발생하지 않도록 유의하여야 한다.

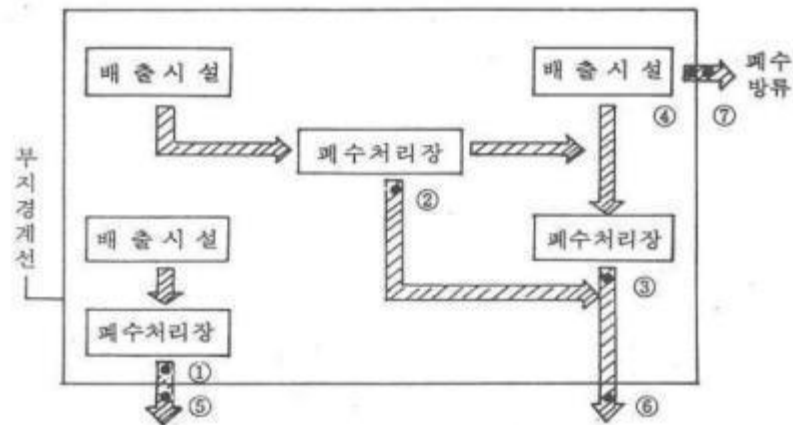
3.18 생태독성 시료 용기로 폴리에틸렌 (PE, polyethylene) 재질을 사용하는 경우 멸균 채수병 사용을 권장하며, 재사용할 수 없다.

3.19 식물성 플랑크톤을 측정하기위한 시료 채취 시 플랑크톤 네트 (mesh size 25 μm)를 이용한 정성채집과, 반돈 (Van-Dorn) 채수기 또는 채수병을 이용한 정량 채집을 병행한다. 정성 채집시 플랑크톤 네트는 수평 및 수직으로 수회씩 끌어 채집한다.

3.20 채취된 시료는 가능한 한 빨리 시험하여야 하며, 그렇지 못한 경우에는 5.0 시료의 보존방법에 따라 현장 또는 실험실에서 보존하고 규정된 시간 내에 시험하여야 한다.

4.0 시료 채취 지점

4.1 배출시설 등의 폐수



- 당연 채취지점 : ① ② ③ ④

- 필요시 채취지점 : ⑤ ⑥ ⑦

① ② ③ : 방지시설 최초 방류지점

④ : 배출시설 최초 방류지점(방지시설을 거치지 않을 경우)

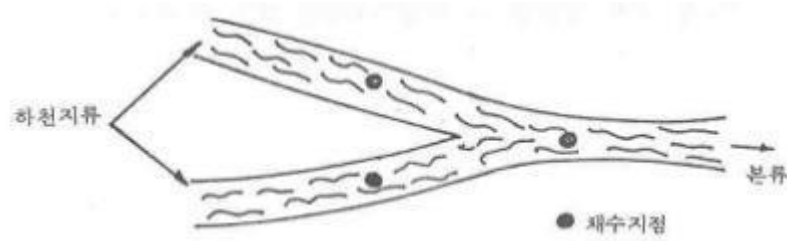
⑤ ⑥ ⑦ : 부지경계선 외부 배출수로

폐수의 성질을 대표할 수 있는 곳(그림 1)에서 채취하며 폐수의 방류수위가 한 지점 이상일 때에는 각 수로별로 채취하여 별개의 시료로 하며 필요에 따라 부지 경계선 외부의 배출구 수로에서도 채취할 수 있다. 시료채취시 우수나 조업목적 이외의 물이 포함되지 말아야 한다.

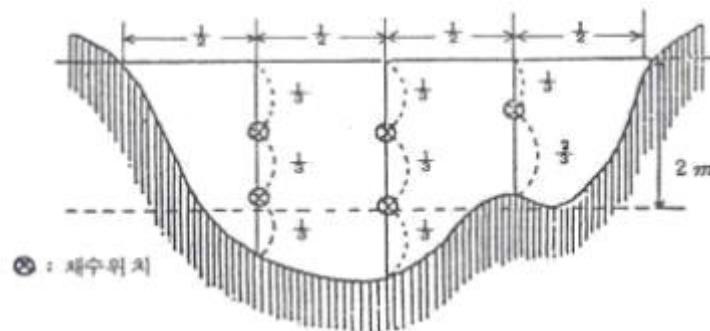
4.2 하천수

4.2.1 하천수의 오염 및 용수의 목적에 따라 채수지점을 선정하며 하천분류와 하천지류가 합류하는 경우에는 그림 2의 합류이전의 각 지점과 합류이후 충분히 혼합된 지점에서 각각 채수한다.

4.2.2 하천의 단면에서 수심이 가장 깊은 수면의 지점과 그 지점을 중심으로 하여 좌우로 수면폭을 2등분한 각각의 지점의 수면으로부터 수심 2 m미만일 때에는 수심



의 1/3에서, 수심이 2 m 이상일 때에는 수심의 1/3 및 2/3에서 각각 채수한다(그림 3).



4.2.3 기타 4.2.1, 4.2.2 이외의 경우에는 시료채취 목적에 따라 필요하다고 판단되는 지점 및 위치에서 채수한다.

5.0 시료의 보존방법

5.1 채취된 시료를 현장에서 시험할 수 없을 때에는 따로 규정이 없는 한 표 1의 보존방법에 따라 보존하고 보존기간 이내에 시험을 실시하여야 한다.

표 1. 보존방법

항목	시료용기 ¹	보존방법 ([주 3~7])	최대보존기간 (권장보존기간)
냄새	G	가능한 한 빨리 분석 또는 냉장 보관	6시간
노말핵산추출물질	G	H ₂ SO ₄ 로 pH 2 이하	28일
부유물질	P, G	-	7일
색도	P, G	-	48시간
생물화학적 산소요구량	P, G	-	48시간(6시간)
수소이온농도	P, G	-	가능한 한 빨리 현장 측정
온도	P, G	-	가능한 한 빨리 현장 측정
용존산소	적정법	BOD병	가능한 한 빨리 용존산소 고정 후 암소 보관
	전극법	BOD병	가능한 한 빨리 현장 측정
잔류염소	G(갈색)	-	가능한 한 빨리 현장 측정
전기전도도	P, G	-	24시간
총 유기탄소 (용존유기탄소)	P, G	가능한 한 빨리 분석 또는 H ₃ PO ₄ 또는 H ₂ SO ₄ 를 가한 후 pH 2 이하	28일(7일)
클로로필 a	P, G	가능한 한 빨리 여과하여 - 20 °C 이하에서 보관	7일(24시간)
탁도	P, G	-	48시간(24시간)
투명도	-	-	현장 측정

(표 계속)

항목	시료용기 ¹	보존방법 ([주 3~7])	최대보존기간 (권장보존기간)
화학적 산소요구량	P, G	H ₂ SO ₄ 로 pH 2 이하	28일(7일)
불소	P		28일
브롬이온	P, G		28일
시안	P, G	NaOH로 pH 12 이상	14일(24시간)
아질산성 질소	P, G	-	48시간(즉시)
암모니아성 질소	P, G	H ₂ SO ₄ 로 pH 2 이하	28일(7일)
염소이온	P, G		28일
음이온계면활성제	P, G	-	48시간
인산염인	P, G	가능한 한 빨리 여과	48시간
질산성 질소	P, G	-	48시간
총인(용존 총인)	P, G	H ₂ SO ₄ 로 pH 2 이하	28일
총질소(용존 총질소)	P, G	H ₂ SO ₄ 로 pH 2 이하	28일(7일)
퍼클로레이트	P, G	현장에서 멸균된 여과지로 여과	28일
페놀류	G	H ₃ PO ₄ 로 pH 4 이하 조정 한 후 시료 1 L 당 CuSO ₄ 1 g 첨가	28일
황산이온	P, G	-	28일(48시간)
금속류(일반)	P, G	HNO ₃ 로 pH 2 이하 (실온에서 보관 가능)	6개월
수은(0.2 µg/L 이하)	P, G	1 L 당 HCl(12 M) 5 mL 첨가	28일
6가 크롬	P, G	-	24시간
알킬수은	P, G	HNO ₃ 2 mL/L	1개월

(표 계속)

항목	시료용기 ¹	보존방법 ([주 3~7])	최대보존기간 (권장보존기간)
다이에틸헥실프탈레이드, 다이에틸헥실아디페이트	G(갈색)	-	7일(추출 후 40일)
1,4-다이옥산	G(갈색)	HCl(1+1)로 pH 2 이하	14일
염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모폼	G(갈색)	HCl(1+1)로 pH 2 이하	14일
석유계총탄화수소	G(갈색)	H ₂ SO ₄ 또는 HCl로 pH 2 이하	7일 이내 추출, 추출 후 40일
유기인	G, G(갈색)	NaOH 또는 H ₂ SO ₄ 로 pH 5 ~ 9	7일(추출 후 40일)
폴리클로리네이티드비페닐(PCB)	G, G(갈색)	NaOH 또는 H ₂ SO ₄ 로 pH 5 ~ 9	7일(추출 후 40일)
과불화화합물	PP	2주 이내 분석 어려울 때 냉동 (- 20 ℃)보관	냉동 시 필요에 따라 분석 전까지 시료의 안정성 검토(2주)
휘발성 유기화합물	G, G(갈색)	HCl로 pH 2 이하	7일(추출 후 14일)
노닐페놀, 옥틸페놀, 니트로벤젠, 2,6-디니트로톨루엔, 2,4-디니트로톨루엔	G, G(갈색)	H ₂ SO ₄ 로 pH 2 이하	28일(추출 후 40일)
총대장균군	환 경 기 준 P, G	1 ℃ ~ 5 ℃	24시간
적용시료 배출허용기 준 및 방류 수 기준 적 용 시료	P, G	1 ℃ ~ 5 ℃	6시간
분원성 대장균군	P, G	1 ℃ ~ 5 ℃	24시간
대장균	P, G	1 ℃ ~ 5 ℃	24시간
물벼룩 급성 독성	P, G	암소에 통기되지 않는 용기에 보관	72시간(24시간)
식물성 플랑크톤	P, G	가능한 한 빨리 분석 또는 포 르말린용액을 시료의 3 % ~ 5 % 가하거나 글루타르알데하이드 또는 루골용액을 시료의 1 % ~ 2 % 가하여 냉암소보관	6개월

¹ P : polyethylene, G : glass, PP : polypropylene

[주 3] 시료 채취 후 운반 온도는 $(5 \pm 3) ^\circ\text{C}$, 실험실 보관 온도는 $(3 \pm 2) ^\circ\text{C}$ 로 하여 냉장소에 보관한다.

[주 4] 시료 보존처리는 현장에서 실시하는 것을 원칙으로 한다.

[주 5] TOC, 노말핵산추출물질의 경우 실험실 운반 후 바로 분석하거나 보존 처리할 수 있다.

[주 6] TN, TP, 금속류의 경우 48시간 이내 실험실에서 보존 처리할 수 있다.

[주 7] 시료 보존처리는 실험실에서 미리 시료 용기에 첨가하여 준비할 수 있다. 이 경우 시료 채취 시 시료가 넘치지 않도록 주의하면서 채취한다.

5.2 클로로필a 분석용 시료는 즉시 여과하여 여과한 여과지를 알루미늄 포일로 싸서 $-20 ^\circ\text{C}$ 이하에서 보관한다. 여과한 여과지는 상온에서 3시간까지 보관할 수 있으며, 냉동 보관시에는 25일까지 가능하다. 즉시 여과할 수 없다면 시료를 빗이 차단된 암소에서 $4 ^\circ\text{C}$ 이하로 냉장하여 보관하고 채수 후 24시간 이내에 여과하여야 한다.

5.3 시안 분석용 시료에 잔류염소가 공존할 경우 시료 1 L 당 아스코빈산 1 g을 첨가고, 산화제가 공존할 경우에는 시안을 파괴할 수 있으므로 채수 즉시 이산화비소산소듐 또는 티오황산소듐을 시료 1 L 당 0.6 g을 첨가한다.

5.4 암모니아성 질소 분석용 시료에 잔류염소가 공존할 경우 증류과정에서 암모니아가 산화되어 제거될 수 있으므로 시료채취 즉시 티오황산소듐용액(0.09 %)을 첨가한다.

[주 8] 티오황산소듐용액(0.09 %) 1 mL를 첨가하면 시료 1 L 중 2 mg 잔류염소를 제거할 수 있다.

5.5 페놀류 분석용 시료에 산화제가 공존할 경우 채수 즉시 황산암모늄철용액을 첨가한다.

5.6 비소와 셀레늄 분석용 시료를 pH 2 이하로 조정할 때에는 질산(1 + 1)을 사용할 수 있으며, 시료가 알칼리화되어 있거나 완충효과가 있다면 첨가하는 산의 양을 질산(1 + 1) 5 mL 까지 늘려야 한다.

5.7 저농도 수은(0.0002 mg/L 이하) 분석용 시료는 보관기간 동안 수은이 시료 중

의 유기성 물질과 결합하거나 벽면에 흡착될 수 있으므로 가능한 빠른 시간 내 분석하여야 하고, 용기 내 흡착을 최대한 억제하기 위하여 산화제인 브롬산/브롬용액 (0.1 N)을 분석하기 24시간 전에 첨가한다.

5.8 디에틸헥실프탈레이트 분석용 시료에 잔류염소가 공존할 경우 시료 1 L 당 티오황산소듐을 80 mg 첨가한다.

5.9 1,4-다이옥산, 염화비닐, 아크릴로니트릴 및 브로모폼 분석용 시료에 잔류염소가 공존할 경우 시료 40 mL(잔류염소 농도 5 mg/L 이하) 당 티오황산소듐 3 mg 또는 아스코빈산 25 mg을 첨가하거나 시료 1 L 당 염화암모늄 10 mg을 첨가한다.

5.10 휘발성유기화합물 분석용 시료에 잔류염소가 공존할 경우 시료 1 L 당 아스코빈산 1 g을 첨가한다.

5.11 식물성 플랑크톤을 즉시 시험하는 것이 어려울 경우 포르말린용액을 시료의 3 % ~ 5 % 가하여 보존한다. 침강성이 좋지 않은 남조류나 파괴되기 쉬운 와편모조류와 황갈조류 등은 글루타르알데하이드나 루골용액을 시료의 1 % ~ 2 % 가하여 보존한다.

5.12 미생물(총대장균군, 분원성대장균군, 대장균, 식물성 플랑크톤) 분석 시, 잔류염소가 존재하는 경우 잔류염소 제거를 위한 시약은 잔류염소 4 mg/L 이하인 시료 1 L 기준으로 멸균한 티오황산나트륨 용액 (80 g/L) 1 mL 에 준하는 양을 첨가하며, 잔류염소 농도에 따라 첨가량을 조절한다.